

## Catalyst for self-heating oxidation and reforming of natural gas to produce synthetic gas and its preparation process

Publication number: CN1232720

Publication date: 1999-10-27

Inventor: SHEN SHIKONG (CN); ZHANG ZHAOBIN (CN); YU  
CHANGCHUN (CN)

Applicant: UNIV BEIJING PETROLEUM (CN)

Classification:

- International: **B01J23/10; B01J23/755; B01J37/00; B01J23/10;  
B01J23/755; B01J37/00; (IPC1-7): B01J23/755;  
B01J23/10; B01J37/00**

- European:

Application number: CN19991000701 19990210

Priority number(s): CN19991000701 19990210

[Report a data error here](#)

### Abstract of CN1232720

The catalyst contains the oxides of Ni, alkali earth or rare earth, and has the composition components of  $\text{Ln}_x\text{O}_y\text{-Ni/MAI}_2\text{O}_4$ , where the carrying amount of the carrier includes: Ni 1.0-20%, Ln 1-20% and M1-15% where Ln is La, Ce, Mg, Ca, Ba, Co, Pd; and M is Ni, Co, Mg, Ca and Ba. The carrier or the surface of carrier is spinel structure. The catalyst has low gas-synthesizing reaction temperature, high stability, high selectivity, high activity, high sintering and leaching resistance, excellent regeneration performance, and no deactivation caused by the irreversible reaction between Ni and carrier.

.....  
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

B01J 23/755

B01J 23/10 B01J 37/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99100701.8

[43] 公开日 1999 年 10 月 27 日

[11] 公开号 CN 1232720A

[22] 申请日 99.2.10 [21] 申请号 99100701.8

[71] 申请人 石油大学(北京)

地址 102200 北京市昌平水庫路

[72] 发明人 沈师孔 张兆斌 余长春 路勇

[74] 专利代理机构 石油工业专利服务中心

代理人 刘天语 金杰

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 天然气自热氧化重整制合成气催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及镍为催化剂的活性组分、添加助剂天然气自热氧化重整制合成气催化剂及其制备方法,催化剂含有氧化镍、碱土或稀土氧化物,组分为:  $\text{Ln}_x\text{O}_y$ -Ni 基/ $\text{MAl}_2\text{O}_4$ , 其中相对于载体的担载量为: Ni 1.0~20%, Ln 1~20%, M 1~15%, Ln 为 La、Ce、Mg、Ca、Ba、Co、Pd, M 为 Ni、Co、Mg、Ca、Ba, 载体或载体表面是尖晶石结构, 本发明催化剂载体来源丰富, 制备简单, 适于工业化生产, 氧化制合成气反应温度低, 还具有高稳定性、高选择性、高活性、抗烧结、抗流失、良好再生性, 克服了 Ni 与催化剂载体间发生不可逆固相反应导致的催化剂失活。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种天然气自热氧化重整制合成气的催化剂, 其特征在于含有氧化镍、碱土或稀土氧化物, 组份公式为:  $\text{Ln}_x\text{O}_y-\text{Ni 基}/\text{M Al}_2\text{O}_3$ ; 其中各组份相对于载体的担载量(重量)为:  $\text{Ni} 1.0 \sim 20\%$ ,  $\text{Ln} 1 \sim 20\%$ ,  $\text{M} 1 \sim 15\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的天然气自热氧化重整制合成气催化剂, 其特征在于各组份中  $\text{Ln}$  可以是元素  $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Pd}$ ,  $\text{M}$  可以是元素  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的天然气自热氧化重整制合成气催化剂, 其特征在于催化剂载体或载体表面是尖晶石结构。

4. 一种天然气自热氧化重整制合成气催化剂的制备方法, 包括如下步骤:

a. 取适量的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和第二组分 ( $\text{M}$ )  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$  溶液, 以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液为沉淀剂, 完全沉淀, 陈化, 洗涤和烘干制备载体前体;

b. 步骤 a 制备的前体焙烧 5~24 小时, 载体或载体表面形成尖晶石结构;

c. 将上述步骤 b 制备的含有尖晶石结构的载体浸入合适组成的活性组分 ( $\text{Ni}$ ) 和助剂 ( $\text{Ln}$ ) 的混合溶液中, 以浸到初湿;

d. 将上述步骤 c 制得的催化剂前体放置, 烘干, 活化 5~15 小时制得。

5. 根据权利要求 4 所述的天然气自热氧化重整制合成气催化剂的制备方法, 其特征在于焙烧温度优选的是  $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ ;

6. 根据权利要求 4 所述的天然气自热氧化重整制合成气催化剂的制备方法, 其特征在于活化温度优选的是  $550 \sim 650^\circ\text{C}$ ;

7. 根据权利要求 4 所述的天然气自热氧化重整制合成气催化剂的制备方法, 其特征在于步骤 ayc 也可采用将  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  浸到初湿, 浸渍在适量第二组分  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$  溶液中, 烘干。

## 说明书

### 天然气自热氧化重整制合成气催化剂及其制备方法

本发明涉及一种镍为催化剂的活性组分、添加助剂以及对载体表面进行修饰的天然气自热氧化重整制合成气催化剂及其制造方法。

天然气催化部分氧化制合成气是一种有重大工业化应用前景的天然气的利用方法,但现有的 Ni 基催化剂存在如下的问题: (1) 在反应的高温下, Ni 与催化剂载体间发生严重的不可逆固相反应, 即  $\text{Ni(s)} + \text{O(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4(\text{bulk})$ ; (2) 催化剂表面积碳失活; (3) 活性组分的烧结而失活; (4) Ni 缓慢流失等因素造成的催化剂失活而难以满足工业化运转的要求。

厦门大学专利申请 CN1157256 中催化剂的特点是抗积碳能力较强,但其制备过程中需要有减压蒸干和利用柠檬酸制备催化剂的有机前体。中科院成都有机化学所专利申请 CN1156641 中催化剂的制备引入了重稀土金属氧化物  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , 在  $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$  高温下焙烧或采用熔融的氧化物来制备催化剂。中科院成都有化学所专利申请 CN1131638 中催化剂的制备中引入贵金属 Pt 作为助剂。华南理工大学专利申请 CN1120469 所用的载体材料是  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ZSM 分子筛以及它们的组合物。大连化物所专利申请 CN1154944 中的催化剂是将碱土、稀土和活性组分负载于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  上。大连化物所专利申请 CN1130150 中所制备的催化剂则是以碱金属氧化物作为助剂。

本发明目的是提供一种氧化重整制合成气反应温度低, 高稳定性、高选择性、高活性、抗烧结、抗流失、良好再生性和抗积碳的能力, 价格便宜的天然气自热氧化重整制合成气催化剂及其制备方法。

本发明提供的技术方案是:

一种含有氧化镍、碱土或稀土氧化物催化剂, 组份公式为:  $\text{Ln}_x\text{O}_y\text{-Ni 基/MAl}_2\text{O}_3$ ; 其中各组份相对于载体的担载量(重量)为: Ni 1.0~20%, Ln1~20%, M1~15%。

组份中 Ln 可以是元素 La、Ce、Mg、Ca、Ba、Co、Pd, M 可以是元素 Ni、Co、Mg、Ca、Ba, 载体或载体表面是尖晶石结构。

上述催化剂的制备方法，包括如下步骤：

a. 取适量的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和第二组分 (M) Ni、Co、Mg、Ca、Ba 溶液，以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液为沉淀剂，完全沉淀，陈化，洗涤和烘干制备载体前体；

b. 将商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  以浸到初湿浸渍在适量的第二组分 Ni、Co、Mg、Ca、Ba 溶液中，烘干，待用；

c. 步骤 a 或 b 制备的前体焙烧 5-24 小时，使载体或载体表面形成尖晶石结构；

d. 将上述步骤 c 制备的含有尖晶石结构的载体浸入合适组成的活性组分 (Ni) 和助剂 (Ln) 的混合溶液中，以浸到初湿为准；

e. 将上述步骤 d 制得的催化剂前体放置，烘干，活化 5-15 小时制得。

上述制备焙烧温度优选的是  $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ ，活化温度优选的是  $550 \sim 650^\circ\text{C}$ 。

本发明制备的催化剂载体来源丰富，制备过程简单，适合于工业化的大规模生产，甲烷部分氧化制合成气反应温度低，结果接近热力学平衡计算，催化剂还具有高稳定性、高选择性、高活性、抗烧结、抗流失、良好再生性和抗积碳的能力。催化剂克服了在反应的高温下，Ni 与催化剂载体间发生严重的不可逆固相反应所导致的催化剂失活。

例如：在  $700^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{MPa}$  下，原料气空速  $\text{GHSV} = 200000/\text{h}$ ，反应 100h，甲烷转化率  $> 92\%$ ， $\text{H}_2$  和 CO 的选择性分别为  $100\%$  的  $93\%$  以上。原料气空速  $\text{GHSV} = 520000/\text{h}$ ，反应 300h，甲烷转化率  $> 90\%$ ， $\text{H}_2$  和 CO 的选择性分别为  $96\%$  和  $91\%$  以上，催化剂反应结束均无烧结和失活现象。将反应 300h 的催化剂升温至  $800^\circ\text{C}$ ，甲烷转化率  $> 95\%$ ， $\text{H}_2$  和 CO 的选择性分别为  $98.2\%$  和  $98.8\%$  以上。原料气空速  $\text{GHSV} = 120000/\text{h}$  在  $0.5\text{MPa}$  压力下反应 24 小时，催化剂保持  $\text{CH}_4$  转化率、CO 和  $\text{H}_2$  的收率分别可达  $90\sim 92\%$ 、 $83\sim 84\%$  和  $89\sim 90\%$ 。在  $700^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{MPa}$  下，原料气空速  $\text{GHSV} = 200000/\text{h}$ ，反应 100h 的催化剂经  $850^\circ\text{C}$ ，含有  $33\% \text{O}_2$  的 He 气氛处理后，在  $700^\circ\text{C}$  原位还原 30 分钟后，其催化反应活性略有下降，但反应温度由  $700^\circ\text{C}$  升高到  $727^\circ\text{C}$ ，催化剂达到原有活性。

以下为本发明实施例：

#### 催化剂制备实例一:

取 0.5 克商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 浸渍在 0.09ml 2M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 过夜。在 80℃ 12h 烘干, 900℃ 下焙烧 10h, 自然冷却至室温, 使载体或载体表面形成尖晶石结构, 制备的载体浸入 0.10ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 0.76ml 0.1M  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 浸渍 24h, 80℃ 下烘干, 在 630℃ 焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为:  $\text{Ni}1\%$ ,  $\text{Ln}=\text{La}2\%$ ,  $\text{M}=\text{Mg}1\%$ 。

#### 催化剂制备实例二:

取 0.5 克商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 浸渍在 0.59ml 1M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 过夜。在 80℃ 12h 烘干, 1100℃ 下焙烧 10h, 自然冷却至室温, 使载体或载体表面形成尖晶石结构, 制备的载体浸入 0.60ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 0.63ml 1M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 浸渍 24h, 80℃ 下烘干, 在 630℃ 焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为:  $\text{Ni}8\%$ ,  $\text{Ln}=\text{Mg}3\%$ ,  $\text{M}=\text{Co}5\%$ 。

#### 催化剂制备实例三:

取 1 克商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 浸渍在 0.72ml 2M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 过夜。在 80℃ 12h 烘干, 1100℃ 下焙烧 10h, 自然冷却至室温, 使载体或载体表面形成尖晶石结构, 制备的载体浸入 0.60ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 3.16ml 0.1M  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 浸渍 24h, 80℃ 下烘干, 在 550℃ 焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为:  $\text{Ni}3.5\%$ ,  $\text{Ln}=\text{Ba}12\%$ ,  $\text{M}=\text{Mg}3.5\%$ 。

#### 催化剂制备实例四:

取 200ml 1M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和 14.69ml 2M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 将浓  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液缓慢的滴入溶液中至溶液的 PH 为 14, 沉淀过程中溶液温度维持在 40℃, 搅拌速度由开始的 1200 转/分, 伴随溶液粘度增大缓慢升高至 1800 转/分。反应结束后维持同样温度和搅拌速度两小时, 停止搅拌和加热, 沉淀沉降 100 小时, 抽滤, 洗涤过夜。在 80℃ 12h 和 120℃ 12h 烘干, 在 900℃ 下焙烧 10h, 自然冷却至室温, 使载体或载体表面形成尖晶石结构。所制备的载体浸入 12.16ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 2.68ml 1M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 浸渍 24h, 80℃ 下烘干, 在 500℃ 下焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为:  $\text{Ni}71\%$ ,  $\text{Ln}=\text{Ca}9\%$ ,  $\text{M}=\text{Mg}7\%$ 。

#### 催化剂制备实例五:

取 2 克商 4 售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，浸渍在 5ml 1M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液，过夜。在 80℃ 12h 烘干，900℃ 下焙烧 10h，自然冷却至室温，使载体或载体表面形成尖晶石结构，制备的载体浸入 5ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 30ml 1M  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液，浸渍 24h，80℃ 下烘干，在 600℃ 焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为：Ni15%，Ln=Co20%，M=Mg15%。

#### 催化剂制备实例六：

取 100ml 2M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和 7.5ml 2M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液，将 320ml 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液缓慢的滴入溶液中，沉淀过程中溶液温度维持在 40℃，搅拌速度由开始的 1200 转/分，伴随溶液粘度增大缓慢升高至 2000 转/分。反应结束后维持同样温度和搅拌速度两小时，停止搅拌和加热，沉淀陈化 100 小时，抽滤，洗涤过夜。在 80℃ 12h 和 120℃ 12h 烘干，在 1100℃ 下焙烧 10h，自然冷却至室温，使载体或载体表面形成尖晶石结构。所制备的载体浸入 12.16ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 14.65ml 1M  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液，浸渍 24h，80℃ 下烘干，在 500℃ 下焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为：Ni7%，Ln=La20%，M=Mg3%。

#### 催化剂制备实例七：

取 2 克商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，浸渍在 0.5ml 1M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液，过夜。在 80℃ 12h 烘干，900℃ 下焙烧 10h，自然冷却至室温，使载体或载体表面形成尖晶石结构，制备的载体浸入 5ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 2ml 0.5M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  溶液，浸渍 24h，80℃ 下烘干，在 600℃ 焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为：Ni15%，Ln=Ce2%，M=Ca1%。

#### 催化剂制备实例八：

取 1 克商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，浸渍在 1.44ml 2M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液，过夜。在 80℃ 12h 烘干，1100℃ 下焙烧 10h，自然冷却至室温，使载体或载体表面形成尖晶石结构，制备的载体浸入 2ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 0.15g 0.88wt%  $\text{PdCl}_2$  溶液，浸渍 24h，80℃ 下烘干，在 600℃ 焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为：Ni12%，Ln=Pd1%，M=Mg7%。

#### 催化剂制备实例九：

取 1 克商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，浸渍在 0.165ml 0.5M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液，过夜。在 80℃ 12h 烘干，1100℃ 下焙烧 10h，自然冷却至室温，使载体或载体表面形

成尖晶石结构，制备的载体浸入 0.5ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 0.72ml 0.1M  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液，浸渍 24h，80℃下烘干，在 600℃焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为：Ni3%，Ln=La1%，M=Mg1%。

催化剂制备实例十：

取 1 克商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，浸渍在 3.09ml 2M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液，过夜。在 80℃12h 烘干，1100℃下焙烧 10h，自然冷却至室温，使载体或载体表面形成尖晶石结构，制备的载体浸入 2.9ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 10.8ml 0.1M  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液，浸渍 24h，80℃下烘干，在 600℃焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为：Ni17%，Ln=La15%，M=Mg15%。

催化剂制备实例十一：

取 2 克商售  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，浸渍在 0.5ml 1M  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液，过夜。在 80℃12h 烘干，900℃下焙烧 10h，自然冷却至室温，使载体或载体表面形成尖晶石结构，制备的载体浸入 5ml 1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和 2ml 0.5M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  溶液，浸渍 24h，80℃下烘干，在 600℃焙烧 6 小时。各组份相对于载体的担载量为：Ni15%，Ln=Ce2%，M=Ba1%。

本发明催化剂从天然气原料生产合成气的方法是：把预混合的天然气、氧或含氧气体，以及不同比例的水蒸气通入装有催化剂的反应器，反应温度 600~1000℃，反应器可以是常压或加压固定床或流化床反应器，反应在常压或加压下进行，反应气空速可以在 7—120×104/h 范围内改变而不影响反应结果。催化剂在甲烷部分氧化反应，反应温度 500~900℃，综合能耗和反应结果，较适宜的反应温度 700~800℃；

本发明催化反应效果实例如下：

实例一：

采用常压固定床反应装置，以制备实施例一中催化剂进行甲烷部分氧化反应。催化剂用量 0.4g，粒径 40~60mesh，反应前催化剂在 30ml/min  $\text{H}_2$  中原位预还原 30min，将预混合的 2/1- $\text{CH}_4/\text{O}_2$  混合气切换入反应器。反应温度 700℃，原料气空速 GHSV=170000/h。反应结果见表一：

表一：催化剂实施例一对甲烷部分氧化反应结果(700℃)



CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
92.37	82.43	8.93	90.33	91.47	99.03

反应时间 11 小时

实例二:

采用常压固定床反应装置,以制备实施例六中催化剂进行甲烷部分氧化反应。催化剂量 0.06g,原料气空速 GHSV = 520000/h,其余条件同上,反应结果见表二:

表二: 催化剂实施例六对甲烷部分氧化反应结果 (700℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
92.03	90.00	2.02	97.79	88.30	95.95

反应时间 7 小时

实例三:

采用常压固定床反应装置,以制备中实施例二催化剂进行甲烷部分氧化反应。催化剂量 0.1g,原料气空速 GHSV = 300000/h,其余条件同上,反应结果见表三:

表三: 催化剂实施例二对甲烷部分氧化反应结果 (700℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
91.33	87.04	4.28	95.31	87.58	95.90

反应时间 7 小时

实例四:

采用常压固定床反应装置,以制备中实施例八催化剂进行甲烷部分氧化反应。催化剂用量 0.06g,原料气空速 GHSV=170000/h,其余条件同上,反应结果见表四:

表四:催化剂实施例八对甲烷部分氧化反应结果(700℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
92.25	88.19	4.06	95.59	89.13	96.62

反应时间 11 小时

实例五:

采用常压固定床反应装置,以制备中实施例一催化剂进行甲烷部分氧化反应,催化剂用量 1g,反应温度 800℃,原料气空速 GHSV=115000/h,其余条件同上,反应结果见表五:

表五:催化剂实施例一对甲烷部分氧化反应结果(800℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
98.44	93.46	3.79	94.95	99.02	100

反应时间 11 小时

实例六:

采用常压固定床反应装置,以制备中实施例一催化剂进行甲烷部分氧化反应,催化剂用量 1g,反应温度 700℃,原料气空速 GHSV=170000/h,其余条件同上,反应结果见表六:

表六:催化剂实施例一对甲烷部分氧化反应结果(700℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
92.37	82.43	8.93	90.33	91.47	99.03

反应时间 100 小时

实例七:

采用常压固定床反应装置, 以制备中实施例五催化剂进行甲烷部分氧化反应, 催化剂用量 0.06g, 反应温度 800℃, 原料气空速 GHSV = 520000/h, 其余条件同上, 反应结果见表七:

表七: 催化剂实施例五对甲烷部分氧化反应结果(800℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
95.04	93.9	1.14	98.80	93.13	97.99

反应时间 10 小时

实例八:

采用常压固定床反应装置, 以制备中实施例五催化剂进行甲烷部分氧化反应, 反应温度 700℃, 其余条件同上, 反应结果见表八:

表八: 催化剂实施例五对甲烷部分氧化反应结果(700℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
88.96	85.85	3.76	96.51	84.99	95.5

反应时间 300 小时

实例九:

采用常压固定床反应装置，以制备中实施例七催化剂进行甲烷部分氧化反应，反应温度 700℃，原料气空速 GHSV = 300000/h，其余条件同上，反应结果见表九：

表九：催化剂实施例七对甲烷部分氧化反应结果(700℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
91.34	88.57	5.23	96.97	90.25	98.81

反应时间 24 小时

#### 实例十：

采用常压固定床反应装置，以制备实施例一中催化剂进行甲烷部分氧化反应。催化剂用量 0.1g，原料气空速 GHSV = 170000/h，其余条件同上。反应 100 小时后，采用 27℃/min 速度将该催化剂在含 33% O<sub>2</sub> 的氮气气氛下，进行程序升温烧炭反应，反应后催化剂的再生性能结果见表十：

表十：催化剂再生性能考察

温 度 (℃)	XCH <sub>4</sub>	YCO	YCO <sub>2</sub>	SCO	YH <sub>2</sub>	SH <sub>2</sub>
700 (新鲜)	91.71%	83.14%	8.57%	90.66%	90.03%	98.17%
700 (100 小时 反应后)	85.82%	76.89%	8.93%	89.59%	81.37%	94.82%
727 (再生后)	92.05%	83.64%	8.40%	90.87%	90.46%	98.28%

附注：X：转化率，Y：收率，S：选择性

#### 实例十一：

采用加压固定床反应装置，以制备实施例七中催化剂进行甲烷部分氧化

反应。催化剂量 0.02g, 反应温度 700℃, 反应压力 0.5MPa, 原料气空速 GHSV = 700000/h。反应结果见表十一:

表十一: 催化剂实施例七对甲烷部分氧化反应结果(700℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
91	83.5	8.5	91.76	89.5	98.35

反应时间 24 小时

实例十二:

采用常压固定床反应装置, 催化剂量 0.06g, 粒径 40-60mesh, 以制备实施五中催化剂 E 在进行甲烷部分氧化反应 300h 后将反应温度升高至 800℃, 原料空速 GHSV = 520000/h。反应结果见表十二:

表十二: 催化剂 E 对甲烷部分氧化反应结果(800℃)

CH <sub>4</sub> 转化率 (%)	CO 收率 (%)	CO <sub>2</sub> 收率 (%)	CO 选择性 (%)	H <sub>2</sub> 收率 (%)	H <sub>2</sub> 选择性 (%)
95.04	93.90	1.14	98.80	93.13	97.99

反应时间 15 小时